

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): MIYAKE, Kunihiro et al.

Application No.:

Group:

Filed: December 20, 2001

Examiner:

For: POLYBUTADIENE COMPOSITION



L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

December 20, 2001
2185-0604P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-390712	12/22/00
JAPAN	2000-390711	12/22/00
JAPAN	2000-390710	12/22/00


A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By:

 #32888
RAYMOND C. STEWART

Reg. No. 21,066

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/rem

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

141111/AD1 K. et al.
BOOK B
703-205-8000
Dec. 20, 2001
2185-0604P
10P3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月22日

出願番号
Application Number:

特願2000-390712

出願人
Applicant(s):

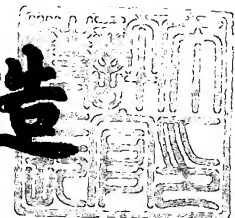
住友化学工業株式会社



2001年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3103750

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152335

【提出日】 平成12年12月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08K 5/07

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 三宅 邦仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 肥後 睦子

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

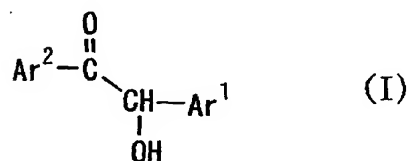
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ベンゾイン類を用いたスチレンーブタジエン共重合体成形品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレンーブタジエン共重合体を、一般式 (I)



〔式中、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立に芳香環を示す。〕

で示されるベンゾイン類と共に加熱し溶融したのち成形することを特徴とするスチレンーブタジエン共重合体成形品の製造方法。

【請求項 2】

ベンゾイン類の使用量がスチレンーブタジエン共重合体 100 重量部あたり 0.01 重量部以上である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

スチレンーブタジエン共重合体がスチレンーブタジエンブロック共重合体である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

射出成形法または押出成形法により成形する請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

ベンゾイン類がベンゾインである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

スチレンーブタジエン共重合体および前記一般式 (I) で示されるベンゾイン類を含むことを特徴とするスチレンーブタジエン共重合体組成物。

【請求項 7】

ベンゾイン類の含有量がスチレンーブタジエン共重合体 100 重量部あたり 0.01 重量部以上である請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

ベンゾイン類がベンゾインである請求項 6 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スチレンーブタジエン共重合体成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

スチレンーブタジエン共重合体は、加硫ゴムと同程度の弾性、強度を示し、熱可塑性を示すことから、熱可塑性樹脂と同様に加熱溶融されて成形され、各種成形品として広く使用されている。

【0003】

しかし、スチレンーブタジエン共重合体は加熱下に熱劣化してゲル化物を生じ易いという問題があった。かかるゲル化物は、成形後の成形品の外観不良などの原因となるものである。

【0004】

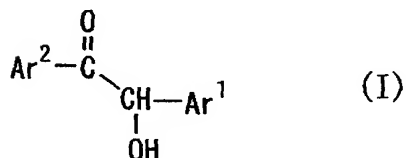
【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者は、スチレンーブタジエン共重合体を加熱溶融してもゲル化物を生ずることなく成形して成形品を製造し得る方法を開発するべく鋭意検討した結果、スチレンーブタジエン共重合体をベンゾイン類と共に加熱溶融し成形することで、ゲル化物のない成形品が得られることを見出し、本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、スチレンーブタジエン共重合体を、一般式 (I)



〔式中、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立に芳香環を示す。〕

で示されるベンゾイン類と共に加熱し溶融したのち成形することを特徴とするスチレンーブタジエン共重合体成形品の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法に用いられるスチレン-ブタジエン共重合体は、例えばスチレンとブタジエンとをブロック共重合して得られるスチレン-ブタジエンブロック共重合体であって、そのスチレン単位およびブタジエン単位の合計のうちのスチレン単位含有量は通常2～98重量%であり、ブタジエン単位含有量は通常98～2重量%である。

【0007】

一般式(I)で示されるベンゾイン類において $A r^1$ および $A r^2$ はそれぞれ独立に芳香環を示すが、芳香環として具体的にはベンゼン環などが挙げられる。ここでベンゼン環は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルコシアルコキシ基などで置換されていてもよい。

【0008】

かかるベンゾイン類(I)としては、例えばベンゾイン、3'-ヒドロキシベンゾイン、4,4'-ジメトキシベンゾイン、4,4'-ビス(メトキシメトキシ)ベンゾインなどが挙げられる。

【0009】

本発明の製造方法は、かかるスチレン-ブタジエン共重合体をベンゾイン類(I)とともに加熱し溶融する。加熱し溶融するには、例えばスチレン-ブタジエン共重合体およびベンゾイン類(I)を含むスチレン-ブタジエン共重合体組成物を加熱し溶融混練すればよい。

【0010】

スチレン-ブタジエン共重合体組成物としては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体の粒子およびベンゾイン類の粒子の混合物を用いることができる。混合物は、例えば一軸混練機などにより加熱しながら溶融し混練することができる。

【0011】

かくしてスチレン-ブタジエン共重合体およびベンゾイン類が均一に混合され、スチレン-ブタジエン共重合体にベンゾイン類が均一に分散されるが、スチレン-ブタジエン共重合体およびベンゾイン類(I)からなるスチレン-ブタジエン

共重合体組成物は、このようにスチレンーブタジエン共重合体にベンゾイン類が均一に分散された組成物であってもよい。

【0012】

ベンゾイン類の使用量はスチレンーブタジエン共重合体100重量部あたり通常0.01重量部以上であり、好ましくは0.05重量部以上である。ベンゾイン類の使用量は、スチレンーブタジエン共重合体組成物を加熱溶融して成形しえるのであれば特にその上限はないが、10重量部を超えてもそれに見合う効果が得られない傾向にあるため実用的には通常は10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。

【0013】

本発明の製造方法は、スチレンーブタジエン共重合体とベンゾイン類とを、スチレンーブタジエン共重合体に通常使用されると同様の添加剤、例えばフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などの酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料などの着色剤、充填剤などと共に加熱し、溶融してもよい。

【0014】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(α -メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2,6-ジ-*n*-ニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシル-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合物などのアルキル化モノフェノール、

【0015】

2, 4-ジオクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジドデシルチオメチル-4-ノニルフェノールおよびそれらの混合物などのアルキルチオメチルフェノール、

【0016】

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル ステアレート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) アジペートおよびそれらの混合物などのヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノン、

【0017】

α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロールおよびそれらの混合物などのトコフェロール、

【0018】

2, 2'-チオビス(6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3, 6-ジ-tert-アミルフェノール)、4, 4'-(2, 6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ジスルフィドなどのヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、

【0019】

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2, 2'

-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4-イソブチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(α -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-(α , α -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4, 4'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-2-メチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2, 6-ビス(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-*n*-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3, 3-ビス-3'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-*t*-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-*n*-ドデシルメルカプトブタン、1, 1, 5, 5-テトラ(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニル アクリレート、2, 4-ジ-*t*-ペンチル-6-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]フェニル アクリレートおよびそれらの混合物などのアルキリデンビスフェノールおよびその誘導体、

【0020】

3, 5, 3', 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシジベンジル

エーテル、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) アミン、ビス (4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) ジチオテレフタレート、ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) スルフィド、イソオクチル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよびそれらの混合物などのO-ベンジル誘導体、N-ベンジル誘導体およびS-ベンジル誘導体、

【0021】

ジオクタデシル-2, 2-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシベンジル) マロネート、ジオクタデシル-2- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) マロネート、ジドデシルメルカプトエチル-2, 2-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロネート、ビス [4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェニル] -2, 2-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロネートおよびそれらの混合物などのヒドロキシベンジル化マロネート誘導体、

【0022】

1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゼン、2, 4, 6-トリス (3, 5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) フェノールおよびそれらの混合物などの芳香族ヒドロキシベンジル誘導体、

【0023】

2, 4-ビス (*n*-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4, 6-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4, 6-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-フェノキシ) -1, 3, 5-トリアジン、トリス (4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート

、トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、2，4，6-トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル）-1，3，5-トリアジン、2，4，6-トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピル）-1，3，5-トリアジン、トリス（3，5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、トリス〔2-（3'，5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシシンナモイルオキシ）エチル〕イソシアヌレートおよびそれらの混合物などのトリアジン誘導体、

【0024】

ジメチル-3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンジルホスホネート、3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそれらの混合物などのベンジルホスホネート誘導体、

【0025】

4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、オクチル-N-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）カルバネートおよびそれらの混合物などのアシルアミノフェノール誘導体、

【0026】

β -（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサングリコール、1，9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N，N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサングリコール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2，6，7-トリオキサビシクロ〔2，2

， 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0027】

β - (5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0028】

β - (3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0029】

3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル酢酸とメタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコー

ル、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N, N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサビシクロ〔2, 2, 2〕オクタンおよびそれらの混合物などの一価アルコールまたは多価アルコールとのエステル、

【0030】

N, N'-ビス〔3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、N, N'-ビス〔3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス〔3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕トリメチレンジアミンおよびそれらの混合物などのβ-（3, 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸のアミドなどが挙げられる。かかるフェノール系酸化防止剤それぞれ単独または2種以上を混合して用いられる。

【0031】

リン系酸化防止剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ジイソデシル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル）ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス（2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール ジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブ

チルフェニル) - 4, 4' - ジフェニレンジホスホナイト、2, 2' - メチレン
 ビス (4, 6 - ジー - ｔ - ブチルフェニル) 2 - エチルヘキシル ホスファイト、
 2, 2' - エチリデンビス (4, 6 - ジー - ｔ - ブチルフェニル) フルオロ ホ
 スファイト、ビス (2, 4 - ジー - ｔ - ブチル - 6 - メチルフェニル) エチル
 ホスファイト、ビス (2, 4 - ジー - ｔ - ブチル - 6 - メチルフェニル) メチル
 ホスファイト、2 - (2, 4, 6 - トリー - ｔ - ブチルフェニル) - 5 - エチル
 - 5 - ブチル - 1, 3, 2 - オキサホスホリナン、2, 2' , 2' ' - ニトリロ
 [トリエチル - トリス (3, 3' , 5, 5' - テトラ - ｔ - ブチル - 1, 1' -
 ビフェニル - 2, 2' - ジイル) ホスファイトおよびそれらの混合物などが挙
 げられる。かかるリン系酸化防止剤はそれぞれ単独または2種以上を混合して用
 いられる。

【0032】

イオウ系酸化防止剤としては、例えばジラウリル 3, 3' - チオジプロピオ
 ネート、トリデシル 3, 3' - チオジプロピオネート、ジミリスチル 3, 3'
 ' - チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3' - チオジプロピオネート、
 ラウリル ステアリル 3, 3' - チオジプロピオネート、ネオペンタンテトラ
 イルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) などが挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えばフェニル サリシレート、4 - ｔ - ブチルフェ
 ニル サリシレート、2, 4 - ジー - ｔ - ブチルフェニル 3' , 5' - ジー - ｔ -
 ブチル - 4' - ヒドロキシベンゾエート、4 - ｔ - オクチルフェニル サリシレ
 ート、ビス (4 - ｔ - ブチルベンゾイル) レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシ
 ノール、ヘキサデシル 3' , 5' - ジー - ｔ - ブチル - 4' - ヒドロキシベンゾ
 エート、オクタデシル 3' , 5' - ジー - ｔ - ブチル - 4' - ヒドロキシベンゾ
 エート、2 - メチル - 4, 6 - ジー - ｔ - ブチルフェニル 3' , 5' - ジー - ｔ -
 ブチル - 4' - ヒドロキシベンゾエートおよびそれらの混合物などのサリシレー
 ト誘導体、

【0033】

2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフ
 ェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロ

キシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンおよびそれらの混合物などの2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体、

【0034】

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*s*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールおよび2-[3'-*t*-ブチル-2'-

ヒドロキシ-5' - (2-イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニル] ベンゾトリアゾールの混合物、2, 2' -メチレンビス [6 - (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4 - (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール、2, 2' -メチレンビス [4 - ϵ -ブチル-6 - (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]、ポリ (3~11) (エチレングリコール) と2 - [3' - ϵ -ブチル-2' -ヒドロキシ-5' - (2-メトキシカルボニルエチル) フェニル] ベンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ (3~11) (エチレングリコール) とメチル 3 - [3 - (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -5 - ϵ -ブチル-4 -ヒドロキシフェニル] プロピオネートとの縮合物、2-エチルヘキシル 3 - [3 - ϵ -ブチル-5 - (5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4 -ヒドロキシフェニル] プロピオネート、オクチル 3 - [3 - ϵ -ブチル-5 - (5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4 -ヒドロキシフェニル] プロピオネート、メチル 3 - [3 - ϵ -ブチル-5 - (5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4 -ヒドロキシフェニル] プロピオネート、3 - [3 - ϵ -ブチル-5 - (5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4 -ヒドロキシフェニル] プロピオン酸およびそれらの混合物などの2 - (2' -ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。かかる紫外線吸収剤はそれぞれ単独または2種以上を混合して用いられる。

【0.035】

光安定剤としては、例えばビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス ((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) スクシネート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (N-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (N-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (N-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 2 - (3, 5-ジ- ϵ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2-ブチルマロネート、ビス (1-アクロイル-2,

2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 2, 2-ビス (3, 5-ジ-
 -ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2-ブチルマロネート、ビス (1, 2,
 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルデカンジオエート、2, 2, 6, 6
 -テトラメチル-4-ピペリジル メタクリレート、4-[3-(3, 5-ジ-
 t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] -1-[2-(3
 -(3, 5-ジ-
 t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ)
 エチル] -2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2-メチル-2-(2,
 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ-N-(2, 2, 6, 6-
 テトラメチル-4-ピペリジル) プロピオンアミド、テトラキス (2, 2, 6,
 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシ
 レート、テトラキス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)
 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテ
 ラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび
 1-トリデカノールとの混合エステル化物、

【0036】

1, 2, 3, 4-ブタンテトラボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピ
 ペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1, 2, 3, 4
 -ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジ
 ノールおよび3, 9-ビス (2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) -2,
 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5・5] ウンデカンとの混合エステル化物
 、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-
 4-ピペリジノールおよび3, 9-ビス (2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエ
 チル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5・5] ウンデカンとの混合
 エステル化物、ジメチルサクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル) -4-ヒ
 ドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ [(6
 -モルホリノー1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル) ((2, 2, 6, 6
 -テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ) ヘキサメチレン ((2, 2, 6, 6
 -テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ)]、ポリ [(6-(1, 1, 3, 3
 -テトラメチルブチル) イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル) (

2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ) ヘキサメチレン ((2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ))、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ヘキサメチレンジアミンと1, 2-ジブプロモエタンとの重縮合物、N, N', 4, 7-テトラキス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、N, N', 4-トリス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、N, N', 4, 7-テトラキス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、N, N', 4-トリス[4, 6-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミンおよびそれらの混合物などのヒンダードアミン系光安定剤、エチル α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、イソオクチル α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル α -カルボメトキシシンナメート、メチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナメート、ブチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナメート、メチル α -カルボメトキシ-p-メトキシシンナメートおよびN-(β -カルボメトキシ- β -シアノビニル)-2-メチルインドリンおよびそれらの混合物などのアクリレート系光安定剤、

【0037】

2, 2'-チオビス-[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール] のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体およびそれらの混合物などのニッケル系光安定剤、

【0038】

4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシオキサニリド

、2, 2'-ジオクチルオキシ-5, 5'-ジ-*t*-ブチルアニリド、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-*t*-ブチルアニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N, N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エトキシアニリド、2-エトキシ-5, 4'-ジ-*t*-ブチル-2'-エチルオキサニリドおよびそれらの混合物などのオキサミド系光安定剤、

【0039】

2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2, 4-ジヒドロキシフェニル-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンおよびそれらの混合物などの2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン系光安定剤などが挙げられる。

【0040】

かくして得られるスチレン-ブタジエン共重合体およびベンゾイン類を含むスチレン-ブタジエン共重合体組成物は、ベンゾイン類の含有量がスチレン-ブタジエン共重合体100重量部あたり通常0.01重量部以上、好ましくは0.05重量部以上であり、実用的には10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。

【0041】

かくして加熱し溶融したのち成形する。成形は、加熱し、溶融後に一旦冷却したのちに行なってもよいし、加熱、溶融後に再度加熱して溶融状態としてから成形してもよい。成形方法は特に限定されるものではなく、通常と同様に例えば射出成形法、押出成形法などの方法により成形することができる。

かくして成形することにより、目的とするスチレンーブタジエン共重合体成形品を得ることができる。かかる成形品は、ゲル化物がなく、外観不良もないので、例えばホース、履物、玩具、フィルム、容器などに好適に使用することができる。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、スチレンーブタジエン共重合体をベンゾイン類と共に加熱し溶融したのちに成形しているので、ゲル化物が生じず、ゲル化物のない成形品得ることができる。

【 0 0 4 3 】

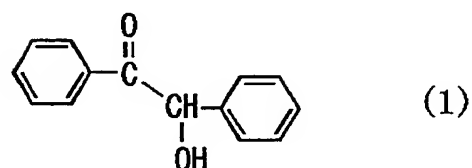
【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【 0 0 4 4 】

実施例 1

スチレンーブタジエンブロック共重合体〔スチレン単位含有量は 7 5 重量%、ブタジエン単位含有量は 2 5 重量%、淡黄色透明、フィリップス社製、「K-R e s i n K R - 0 5」〕の粉末 1 0 0 重量部に式 (1)



で示される化合物〔ベンゾイン〕（粉末状）0. 1 重量部を添加した。次いで、3 0 m m ϕ 一軸押出機を用いて 2 0 0 ° C で約 2 分間溶融混練しペレット化して、ペレット状のスチレンーブタジエン共重合体組成物を得た。このペレット状の組成物の M F R を、上記メルトインデクサー〔「L 2 4 6 - 2 5 3 1」〕を用いて

260℃で荷重2160g、滞留時間15分として測定したところ、38g/10分であった。

上記で得たペレットを加熱し溶融混練し、射出成形して得られる成形体は、ゲル化物がなく、外観も良好である。

【0045】

比較例1

ベンゾインを用いることなくスチレン-ブタジエンブロック共重合体を溶融混練する以外は実施例1と同様に操作して、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のペレットを得た。このペレットのMFRを上記メルトインデクサー〔「L246-2531」〕を用いて260℃で荷重2160g、滞留時間15分として測定したところ、4g/10分であった。

上記で得たペレットを加熱し溶融混練し、射出成形して得られる成形体は、ゲル化物が多く存在し、該ゲル化物に起因して表面に微細な凸部が発生している。

【0046】

以上の結果を表1にまとめて示す。

【0047】

【表1】

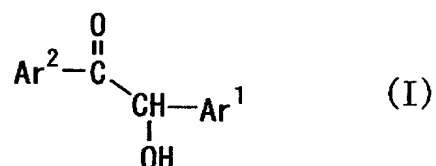
	実施例1	比較例1
スチレン-ブタジエン ブロック共重合体 (重量部)	100	100
ベンゾイン (重量部)	0.1	—
MFR (g/10分)	38	4

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スチレン-ブタジエン共重合体を加熱溶融してもゲル化物を生ずることなく成形して成形品を製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 スチレン-ブタジエン共重合体を、一般式 (I)



〔式中、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立に芳香環を示す。〕

で示されるベンゾイン類と共に加熱し溶融したのち成形する。ベンゾイン類の使用量はスチレン-ブタジエン共重合体100重量部あたり通常0.01重量部以上である。射出成形、押出成形により成形することができる。ベンゾイン類としてはベンゾインが好適である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社